

**DS2 de Chimie du 16/11/24****10h – 12h****Calculatrices autorisées*****Rappel des consignes :****Présentation de la copie :*

- ***Laisser une marge à gauche pour la notation et quelques lignes en début de copie pour l'appréciation et les remarques.***
- *Encadrer ou souligner les résultats.*
- *Donner le numéro complet de la question à laquelle vous répondez.*

*Rédaction :*

- *Répondre précisément aux questions posées*
- *Respecter les notations de l'énoncé.*
- *Ne pas utiliser d'abréviations (sauf si elles ont été définies)*
- *Justifier tous les résultats.*
- *Rédiger de façon claire, précise et concise.*
- *Citer le nom des lois utilisées.*
- *Toujours donner un résultat littéral (avant de faire éventuellement l'application numérique), sans application numérique intermédiaire, sans mélanger littéral et numérique.*
- *Contrôler l'homogénéité du résultat.*

*Applications numériques :*

- *Donner un nombre raisonnable de chiffres significatifs.*
- *Arrondir correctement la valeur donnée par la calculatrice.*
- *Ne jamais oublier les unités.*
- *Contrôler que l'ordre de grandeur est raisonnable.*
- *Ne jamais réutiliser le résultat arrondi d'une application numérique précédente (pour éviter les erreurs d'arrondis)*

***La notation prendra en compte le respect de ces consignes (aucun point pour un résultat non homogène, des points de rédaction...)***

# Problème 1 : Les richesses de la Sibérie

## I. Thermokarst dû aux bulles de méthane

Données				
Constituant physicochimique	CH <sub>4</sub> (g)	CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (liq)
$\Delta_f H^\circ(298\text{K})$ en kJ·mol <sup>-1</sup>	- 74,4	- 111	- 393,5	- 285,8

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques : hydrogène H (Z = 1), carbone C (Z = 6) et oxygène O (Z = 8)

L'hydrate de méthane (CH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>,46 H<sub>2</sub>O, naturellement présent dans le sol, est un composé d'origine organique, constitué d'une fine cage de glace dans laquelle le méthane CH<sub>4</sub> est piégé : le sol gelé constitue une sorte d'éponge qui stabilise le méthane sous forme solide. L'hydrate de méthane est stable à des basses températures et de fortes pressions. À une profondeur donnée, un réchauffement peut le rendre instable, donnant naissance à de l'eau liquide et à du gaz méthane. Les bulles de méthane forment une sorte de nasse qui vient éclater à la surface, engendrant le thermokarst. On voit des cratères gigantesques se former comme sur la **photo ci-après**. Ce cratère a une profondeur H = 50 m et un rayon R = 40 m.

En Sibérie, le réchauffement climatique est 2,5 fois plus important qu'ailleurs et certains biologistes craignent que des virus vieux de plusieurs milliers d'années soient ainsi réactivés et créent des situations sanitaires à très haut risque.



Photographie extraite d'articles Wikipédia

La taïga peut avoir l'aspect d'un véritable brasier pendant les mois d'été. Le départ des feux peut être d'origine humaine mais ils sont entretenus par la grande quantité de méthane qui vient en surface. Le méthane est auto-inflammable comme le montre l'existence des feu-follets au-dessus des marécages.

**Q17.** Intéressons-nous aux propriétés chimiques du méthane.

- Indiquer les configurations électroniques des atomes H, C et O. Proposer des formules de Lewis pour les molécules d'eau, de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et de méthane.
- Écrire les réactions de combustion complète (réaction 1) ou incomplète (réaction 2) du méthane CH<sub>4</sub>. Une combustion complète donne naissance à la forme oxydée du carbone CO<sub>2</sub> tandis qu'une combustion incomplète donne naissance à la forme oxydée CO.

- c) Calculer les enthalpies standards de ces deux réactions, supposées indépendantes de la température.
- d) En assimilant les bulles de méthane à des sphères, de rayon de 40 m à 273 K et 1 bar, calculer l'énergie maximale libérée par l'oxydation de la bulle. Évaluer le volume d'air nécessaire. On considère les gaz parfaits et l'air comme un mélange parfait contenant 20 % de dioxygène et du diazote.
- e) En supposant l'oxydation complète totale (1), quelle température obtiendrait-on à partir d'une température estivale de 27 °C ? On supposera la combustion suffisamment rapide pour supposer que le système siège de la transformation chimique évolue de manière isobare adiabatique. On admet que les gaz parfaits sont caractérisés par une capacité thermique molaire isobare qui vaut  $C_p = 21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

La capacité thermique isobare molaire de l'eau liquide vaut  $C_p = 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et son enthalpie molaire de vaporisation vaut  $\Delta_{vap}H^0 = L_{vap} = 40,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Commenter, sachant que la température d'auto-inflammation des herbes sèches et brindilles est de l'ordre de 300 °C.

## II. Ressources minières de la Sibérie

Grace au territoire Sibérien, la Russie est un gros producteur mondial d'un grand nombre de métaux et autre produits miniers. Elle est le premier producteur mondial de diamant et le deuxième mondial de nickel. Elle y produit aussi cuivre, cobalt, plomb, argent, or, titane, zinc, molybdène, uranium, lithium, pétrole et charbon. Cette exploitation massive a commencé vers 1920 avec la création de Norilsk, ville usine longtemps secrète. L'exploitation intensive de ces richesses minières se faisait essentiellement sous forme de travail forcé en goulags. L'industrialisation forcenée de ces ressources fait de cette région une des plus polluées du monde. Étudions quelques-uns de ces produits du point de vue chimique.

### Données

Constante d'Avogadro :  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{H})=1$ ,  $M(\text{C})=12$  et  $M(\text{O})=16$ .

### II.A. Le diamant



Photographie extraite d'articles Wikipédia

En Sibérie existent de gigantesques mines de diamant à ciel ouvert comme celle de la **photo ci-dessus**. On peut se poser la question de l'existence de diamant dans certaines parties du monde. En Sibérie, les réserves les plus importantes sont situées dans des zones qui ont été les lieux d'impact de météorites.

**Q18.** On donne les valeurs à 298 K des potentiels chimiques standards  $\mu^0$  ainsi que les masses volumiques des variétés allotropiques du carbone que sont le graphite et le diamant dans le tableau. La masse volumique  $\rho$  est supposée invariable.

Variété allotropique du carbone	Graphite	Diamant
Masse volumique	$2,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$3,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Potentiel chimique standard $\mu^0$ à 298 K	0	$2,88 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

a) Rappeler la définition du potentiel  $\mu$  chimique d'un constituant. Quelle est la variété thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions habituelles (298 K, 1 bar) ?

On admettra que pour un corps pur en phase condensée, on a  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_{mol}$  formule dans

laquelle  $V_{mol}$  est le volume molaire et  $P$  la pression.

c) En déduire sous quelle pression les deux variétés allotropiques pourraient être en équilibre à 298 K.

d) Commenter.

## II.B. Le nickel

### Données

On supposera toujours les enthalpies standard et les entropies standard de réaction indépendantes de la température dans des domaines entre deux changements d'état successifs.

Le tétracarbonyle de nickel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  est caractérisé par une température d'ébullition  $T_{vap} = 316 \text{ K}$  sous 1 bar et une enthalpie standard de vaporisation égale à  $\Delta_{vap}H^0 = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Espèces chimiques	Ni(s)	CO(g)	$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{l})$
$\Delta_f H_{298}^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$		-111	-632
$S_{298}^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	30	198	320

Le nickel est le cinquième élément le plus important de la Terre. C'est un métal dur, malléable et ductile ce qui est à l'origine de sa principale utilisation dans les aciers inoxydables et dans les alliages de nickel comme par exemple dans les pièces de monnaie. De nos couverts aux toitures des immeubles, les alliages contenant du nickel sont omniprésents dans notre quotidien. La pointe du Chrysler Building à New York est faite en grande partie de nickel, ce qui lui a permis de rester brillante jusqu'à aujourd'hui.

En association avec le cuivre ou le chrome, il est indispensable dans l'aéronautique ou l'électronique. Et avec du cadmium ou du zinc, il est utilisé dans les accumulateurs qui équipent de plus en plus les voitures hybrides et électriques. Ces utilisations concernent des applications de hautes technologies.



Le « nickel » étasunien



1 rouble transnitrien hommage à Léonov

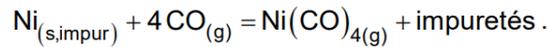
**Q19.** Son abondance isotopique est issue de ses cinq isotopes stables :

68,08 % de  $^{58}_{28}\text{Ni}$  ; 26,22 % de  $^{60}_{28}\text{Ni}$  ; 1,14% de  $^{61}_{28}\text{Ni}$  ; 3,63% de  $^{62}_{28}\text{Ni}$  complétés par  $^{64}_{28}\text{Ni}$ .

Évaluer sa masse atomique (molaire).

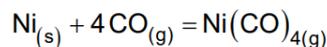
**Q21.** Le procédé Mond est un procédé de purification à 99,9 % du métal qui utilise la facilité unique du nickel à former du tétracarbonyle  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Le nickel, obtenu par réduction du minerai, est un produit solide impur contenant du cobalt, du fer et du cuivre.

Le résidu métallique est traité au monoxyde de carbone CO à une température d'environ 50 à 60 °C car seul le nickel réagit au CO dans ces conditions pour former un carbonyle gazeux :



Le mélange gazeux de monoxyde de carbone et de tétracarbonyle de nickel est alors chauffé à une température d'environ 220 à 250 °C pour décomposer le  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , qui donne du nickel métallique :  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})} + 4 \text{CO}_{(\text{g})}$ , le nickel étant, cette fois, pur.

a) Établir l'expression de l'enthalpie libre  $\Delta_r G^0(T) = \alpha + \beta T$  associée à la réaction :



au-dessus de 316 K, où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes numériques à déterminer.

Pour quelle température  $T_i$ , obtient-on  $\Delta_r G^0 = 0$  ? Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 50 °C et à 160 °C.

b) Commenter les signes de  $\alpha$  et  $\beta$ .

c) Quel est l'effet d'une augmentation isobare de température ?

d) Quel est l'effet d'une augmentation isotherme de pression ?

e) La carbonylation industrielle est réalisée dans des fours à tambours rotatifs, à la température  $T_1 = 316 \text{ K}$  et à la pression standard  $P^0 = 1 \text{ bar}$ . Pourquoi le four doit-il donc être vigoureusement refroidi à l'eau pour rester à 50 °C ? Évaluer la quantité de chaleur évacuée par l'eau de refroidissement pour la transformation d'une tonne de nickel en carbonyle.

f) Évaluer la fraction molaire  $x$  du tétracarbonyle dans ces conditions, une fois l'équilibre atteint, en supposant que la réaction est très avancée dans le sens de l'écriture.

Mais la pénétration du monoxyde de carbone dans l'alliage de nickel au cours de la carbonylation est très lente à 50 °C. Pour augmenter la vitesse de réaction, on travaille à une plus haute température égale à  $T_2 = 433 \text{ K} = 160 \text{ °C}$  et à une plus forte pression  $P = 20 \text{ bars}$ .

g) Quel sera l'état physique du tétracarbonyle de nickel ? On rappelle que l'équilibre de phase obéit à la loi de Van't'Hoff. Pour répondre à cette question on calculera la pression  $P_{\text{sat}}(T_2)$  d'équilibre liquide-vapeur du tétracarbonyle de nickel à la température  $T_2$ .

h) Vérifier que la fraction molaire de tétracarbonyle vaut environ 0,66 à l'équilibre. Commenter.

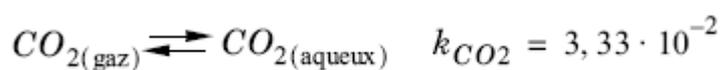
## Problème 2 : Élimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux

Données à 298 K :

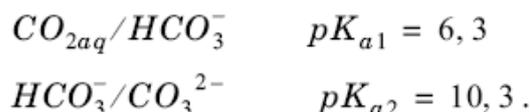
Espèce	C(s)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )		-110,4	-393,1		-241,8
$S^\circ$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	5,7	197,6	213,7	205,0	188,5

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

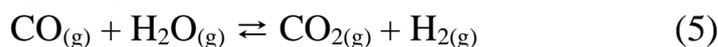
Constante de dissolution  
du dioxyde de carbone :



Constantes d'acidité  
des couples du CO<sub>2</sub> :



Le monoxyde de carbone est un gaz invisible, inodore mais très toxique : il est en effet susceptible de former un complexe avec l'hémoglobine du sang, empêchant ainsi la fixation et le transport du dioxygène par les globules rouges, ce qui peut provoquer la mort par asphyxie des différents organes. Il convient donc de contrôler le taux de CO des rejets et, le cas échéant, de l'éliminer. On envisage l'équilibre en phase gazeuse :



La constante d'équilibre de cette réaction diminue de 0,36% quand la température augmente de 1100 K à 1101 K.

**Q1.** En déduire l'enthalpie standard de cette réaction à 1100 K.

**Q2.** Comparer à la valeur obtenue en utilisant les données thermodynamiques fournies. Commenter.

On se place à 1500 K et 1,0 bar. Le taux de dissociation de la vapeur d'eau en dihydrogène et dioxygène est de  $2,21 \cdot 10^{-4}$ . Quant au taux de dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone et dioxygène, il vaut  $4,8 \cdot 10^{-4}$ .

**Q3.** Écrire ces réactions de dissociation — réactions (6) et (7) — puis calculer leur constante d'équilibre.

**Q4.** En déduire la constante d'équilibre  $K_5^\circ$  à 1500 K.

Soit un mélange initial (rejet) contenant 10 moles de CO, 30 moles de CO<sub>2</sub> et 40 moles de N<sub>2</sub>. On se place toujours à 1500 K et 1,0 bar.

**Q5.** Quelle quantité d'eau doit-on ajouter pour qu'il ne reste plus que 1% du CO initial dans le mélange ? Ce procédé paraît-il rentable ?

**Q6.** Donner la composition finale, ainsi que les pressions partielles, du mélange obtenu.

On dispose d'un mélange gazeux contenant  $n_0 = 0,1$  mol de CO<sub>2</sub> sous la pression partielle initiale de  $p_1 = 0,3$  bar et d'un litre d'eau distillée. Le système est fermé et de volume constant. On suppose de plus que la dissolution se fait sans changement de volume de la solution aqueuse.

**Q7.** Quelle est la pression partielle de CO<sub>2</sub> à l'équilibre, ainsi que la concentration en CO<sub>2(aq)</sub>, en négligeant les propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone. En déduire la proportion de CO<sub>2</sub> éliminée du mélange gazeux.

**Q8.** En réalité, CO<sub>2(aq)</sub> est un diacide faible. En ne tenant compte que de sa première acidité et en utilisant la concentration en CO<sub>2(aq)</sub> déterminée à la question précédente, déterminer le pH que l'on obtiendrait, ainsi que la composition de la solution. Vérifier alors que l'hypothèse faite à la question précédente était justifiée.